

Title	光による膠質の生成（第二報）銅膠質の生成
Author(s)	堀場, 信吉; 石井, 新次郎
Citation	物理化学の進歩 (1929), 2(3): 118-131
Issue Date	1929-01-30
URL	http://hdl.handle.net/2433/45849
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

(118)

(堀場信吉・石井新次郎) 光による膠質の生成 (第二報) 銅膠質の生成

光による膠質の生成 (第二報)

銅膠質の生成

堀 場 信 吉

石 井 新 次 郎

本研究第一報⁽¹⁾に於ては銀膠質の光による生成を論じたが著者等は銅膠質の光による生成に就て研究したところ光に極めて敏感なる銅鹽膠質を發見した。⁽²⁾ 依つてこゝに其の結果を發表する。

(I) 緒 言

純粹な CuCl は白色であるが光に曝射すれば暗色になるといふことは 1859 年 A. Vogel によつて始めて發見された。1864 年 Wöhler は CuCl が光によつて CuOCl を生ずると説明した。

銅板を鹽素、臭素及び沃素等の蒸氣の中で燻らせたものは光に對して感受性があるといふことは 1854 年 Charlemann によつて發見されたことであるがかくて光に曝射したものを水銀蒸氣の中に入れると認め得る畫像を得たといふことは既に 1841 年に Fox Talbot が特許を得てゐる。もし CuCl が全く乾いた状態であるなれば光に感受性を持たないといふことは A. Vogel や Eder 等が主張したところである。そして $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{CuCl}_2$ の如き變化なりと論じ水、 SO_2 、 HNO_3 、 H_2SO_4 は光による上記の反應の速進劑なりといふのである。Gröger は氷醋酸中では光による上記の分解は起らないといふ。

次に CuBr (白色) に就いての研究を述べる。Major Waterhouse は銅板

(1) 本誌 2=49(1923)

(2) 本論文の一部は本年四月日本化學學會に發表

にそのまゝ又は銀鍍金せるものをブロム化せるものは光に感受性を有する事實を發見した。ブロム化はブロム水又は CuBr_2 の 5% 溶液を用ひる。

最後に Cu I (白色) はアムモニアの雰圍氣で日光に曝せば黒青に變じ日光にあたらないところは稀薄な青色に残る。もし空氣なしでこの實驗を行ふならば日光に曝したところは黒色となり日光に曝さないところは白色である。

以上の研究⁽¹⁾はいづれも古いのみならず勿論膠質化學的に研究されたものはない。

光による金屬膠質生成につき膠質化學的に研究されたものの内最も顯著なのは 1915 年 H. Nordensen⁽²⁾ である。彼によれば分散媒と相接觸する金屬が光線の作用によつて膠質生成の最も容易なものは銅水銀、亜鉛、鉛、錫等で生成の困難なものは金、白金、鐵、コバルト、ニッケル、クロム、マグネシウム、マンガ、蒼鉛等であるといふ。又分散媒の種類によつても膠質物生成に差異のあることを發見した。譬へば水、エチルアルコールは容易であるがベンゾルは困難である。更に 1925 年 L. Dede⁽³⁾ 及び T. Walther は純粹な砒化水素を水中に泡立たしめ短波長の光にあてると砒素膠質を得られることを報告してゐる。

著者等は銅膠質の光による生成に關して在來行はれたるものの如き複雑な方法によらず最も簡單にして最も適確、且つ最も光に鋭敏なる銅鹽類膠質製法を提出し従つてこれ等の膠質を寫眞に應用し又一方これ等の膠質を材料として物理化學的操作に依り光化學反應の機作を究め前記光に感受性ある第一銅鹽類に於ける研究を統一して光

(1) Plotnikow, Lehrbuch der Photochemie, 327—331

(2) H. Nordensen, Koll. chem. Beihefte 7 51 (1955)

(3) L. Dede and T. Walter Ber. 58 (1925)

(120) (堀場信吉・石井新次郎) 光による膠質の生成 (第二報) 銅膠質の生成

による金属膠質の生成の研究に就て更に一步を進めんとするのである。但し本報文に於ては主として新に得たる銅膠質の性状の記載に止め其の光化学反應の機構に關しては後報に譲る。

(II) 光に鋭敏なる第一銅鹽類膠質の製法

第一銅ハロゲン鹽類中鹽化物臭化物をそのまま或は水に懸垂して日光にあてても何等の變化がないと言つても宜しい。永く日光に曝せば變化するであらうがこれ等ば酸化しても青色を帯びるから光のみによる變化を究めることは不可能である。

然れども次の如き新方法によつて光に對して極めて鋭敏な第一銅鹽類膠質を製出し得たのである。

第一銅鹽類中鹽化第一銅臭化第一銅をゼラチン寒天アラビヤゴム等の水溶液(60-70°C)中に投入し沸騰に至らしめるときは鮮明なる黄色膠質が出来る。この黄色膠質は無機酸有機酸の適當な滴下によつて乳白色の膠質に變化する。この乳白色膠質は光に對し極めて鋭敏で青色より紫黑色にまで變化し従つて新しい銅寫眞法を考案することが出来た。

(III) 黄色銅鹽類膠質に就て

前項に述べたゼラチン寒天アラビヤゴムを保護膠質として作つた黄色銅鹽類膠質に就て次の如き實驗を行つた。

(1) 光に對する作用。

光によつて逐次暗黒色となる。直射日光ならば8秒内外で認め得る様になるが室内では20分内外を経ても着色變化が認め得るまでに至らない。それ故に薄暗いところでは可成安定である。以下の實驗は暗處又は薄暗くして行つた。

(2) 酸素に對する作用。

—(原 報)—

黄色膠質は空氣中の酸素に對しては可成安定で七時間内外空氣中に放置するも着色變化を認めない。されど十時間内外に達すれば表層が少しく綠色を帶び逐次下層に及ぶ。故に單時間に於ける定性試験には水素氣流を必要としないが長時間に亘るか又は定量的試験には總てを水素氣流中で行はねばならない。

(3) アムモニア、苛性アルカリに對する作用。

空氣の存在に於てアムモニアを加へると銅、アムモニアの錯イオンを生成し青色となるが水素氣流中又は黄色膠質上につくりたるゲル化ゼラチンの層を通してアムモニアを擴散させると黄色膠質は其色が更に濃厚となるか又は多少褐色を帶びる様になる。苛性アルカリに就てもアムモニアと同様である。

黄色膠質に酸の適量を加へて生じたる白色鹽類膠質もゼラチンの層を通して擴散して來たアムモニア、又は苛性アルカリと作用すると再び黄色膠質に逆戻りする。

(4) ゼラチン濃度と黄色膠質濃度との關係。

種々の濃度のゼラチン水溶液に CuCl の過剰を投じて黄色膠質に就て飽和^{*}せる膠質液をつくりその 50.c.c. 中に含まるゝ銅量從つて黄色膠質を飽和せしむるに使用した CuCl 量を決定した、方法は比色計による比色法によつた。標準溶液として 1.c.c. に 0.0001 瓦の銅を含む様に $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を溶かした溶液を作る。着色劑は黃血鹽水溶液で 100.c.c. に 4 瓦を含む。別に硝酸アムモニアの 100 瓦を 1000.c.c. に含む水溶液をつくる。比色法の操作を略述すれば原黄色膠質液 50.c.c. を 500.c.c. に稀薄し内 10.c.c. を 60.c.c. 内外まで稀薄し 5.c.c. の硝酸アムモニア溶

* 眞の溶液に於ける飽和とやゝ意味を異にして安定膠質液の極大濃度を示すものであるが類似の上から飽和なる言葉を用ひた

及び略10滴の黄血鹽溶液を加へると美麗な赤色となる。これを標準溶液と比較する。茲に得られたる鐵シヤン化銅による赤色着色は時間の経過と共に褐色を帯びるから比色されるものも標準となるものも其の都度着色して比較すべきである。又原黄色膠質は酸の過剰を加へて震蕩すれば空氣と接觸してCuを生じ無色透明となる。この酸性溶液を比色法に用ひるにあつてはアムモニアで酸の過剰を中和することを忘れてはならぬ。かくして得た結果が第一表である。

第 一 表

ゼラチン濃度(%)		銅 (Cu) の量 (瓦)	CuCl の量 (瓦)
(1)	6	0.0446	0.0694
(2)	5	0.0513	0.0806
(3)	4	0.0497	0.0774
(4)	3	0.0628	0.0978
(5)	2	0.0589	0.0917
(6)	1	0.0435	0.0678
(7)	0.5	0.0291	0.0454
(8)	0.25	0.0233	0.0363
(9)	0.1	0.0209	0.0325

第一表に見るが如く飽和黄色膠質の量はゼラチン3%が最も多く、其れ以上ゼラチンの濃度が増すも減するも黄色膠質量は減少する。

されど黄色膠質作製にあつての順序、温度上昇の速度、加熱の多少等は飽和黄色膠質の量に多少の變化を與へるが如きもそは膠質の性質上已むを得ないことである。

次にこの黄色膠質にイオン状態の銅が混在してゐないかの問題である。膠質とイオンとの分離にあたり限外濾過法がある。これによ

(朝場信吉・石井新次郎) 光による膠質の生成 (第二報) 銅膠質の生成 (123)

れば $\frac{1}{5}$ 程度のものはイオン状態として存在する如き結果を得たがゼラチン存在のため操作に長時間を要し酸化の機会も多く $\frac{1}{5}$ といふ數字には信用を置き難い。

(5) 酸に對する性質。

黄色膠質は無機酸有機酸によつて光に鋭敏な乳白色膠質に変化する。此の際使用せらるゝ一定量の酸は如何なる條件に支配されるかが問題である。ゼラチンの濃度によるか又は黄色膠質量によるか？

著者等はゼラチン 1% 飽和黄色膠質液について第二表を得た。

N_1 N_5 は時を異にして製出したる黄色膠質の番數をあらはし表

第 二 表 (銅 0.0455 互
ゼラチン 1%)

酸の種類	酸の濃度 (Normal)	N_1 (c.c.)	N_2 (c.c.)	N_3 (c.c.)	N_4 (c.c.)	N_5 (c.c.)	平均	濃 度 $\times N_{c.c.}$
HCl	0.500	0.73	0.67	0.70	0.70	0.35
HNO ₃	0.431	0.96	0.90	0.90	0.95	0.98	0.94	0.40
H ₂ SO ₄	0.451	0.94	1.00	0.85	1.02	0.90	0.94	0.42
COOH COOH	0.500	0.95	0.88	0.92	0.46
CH ₃ COOH	0.456

示された酸液量は 50c.c. の黄色膠質を將に白色ならしめんとするものである。黄色膠質に酸の滴定を行ふに際しては水素氣流中に於いて行つた。水素氣流中でなければ HCl の如きは黄色膠質をして Cu^{++} に變化せしめる傾向強く従つて不正確なるを免れないからである。又黄色膠質が白色になる速度は中和反應や沈澱反應に見る如く速かではない。従つて上記の酸量は數多の實驗中時間を充分にして滴定した價のみである。滴定時間長短の順序は HCl, HNO₃, H₂SO₄, $\begin{smallmatrix} COOH \\ COOH \end{smallmatrix}$, CH₃COOH であつて HCl は略 4 分, $\begin{smallmatrix} COOH \\ COOH \end{smallmatrix}$ は略 10 分である。CH₃COOH

(124) (堀場信吉・石井新次郎) 光による膠質の生成 (第二報) 銅膠質の生成

は他の酸に比し甚だ過剰を要し且つ長時間を要する。而して酸濃度と要せられた體積 (cc.) との乗積の順序も酸の種類に關して前項時間長短の順序である。これを要するに黄色膠質を白色膠質たらしめんがためには一定の水素イオンを必要とし滴定時間の長短及(酸濃度×體積)の大小は該酸の電離度の大小に大略反比するものと思はれる。然れども HCl , H_2SO_4 , HNO_3 に就いてこれ等の濃度に於ては電離度の差異によつて(酸濃度×體積)の大小を説明することは出来ぬ。

次に 0.5% ゼラチン黄色膠質については第三表を得た。

第 三 表 (銅 0.0291%
ゼラチン 0.5%)

酸 の 種 類	濃 度	N_1 (c.c.)	N_2 (c.c.)
HCl	0.469	0.68	0.63
HNO_3	0.431	0.70	0.68
H_2SO_4	0.451	0.70	0.70
COOH COOH	0.500	0.62	0.65

更に H_2SO_4 によつてゼラチンの各種の濃度に就て行つた結果を總括すれば第四表を得る。

第 四 表

ゼラチン濃度 (%)		H_2SO_4 0.451N (c.c.)	ゼラチン濃度 (%)		H_2SO_4 0.451N (c.c.)
(1)	6	4.32	(6)	1	0.94
(2)	5	3.65	(7)	0.5	0.70
(3)	4	2.90	(8)	0.25	0.07
(4)	3	1.71	(9)	0.1	0.57
(5)	2	1.58			

さてゼラチンに吸着せる酸を決定せんがためには次の如き實驗を

試みた。

水の電導度を C_1 としゼラチン一定濃度の電導度を C_2 とする。硫酸一定濃度の水溶液の電導度を C_3 。ゼラチン酸を共に前記の濃度に含有するものゝ電導度を C_4 とすれば、 $C_3 - (C_4 - C_2)$ は酸がゼラチンの吸着のため減少した電導度となる。 $C_3 - C_4 \div C_2$ は酸による電導度の増加である。 C_4 はこの際 $\frac{1}{4000}$ 逆オーム程度のものなれば無視してよい。第五表第六表第七表はこれ等の實驗の表示である。著者等の實驗に使用した白金兩極は四本の硝子棒によつて密着し動搖によつて距離變化無くセル恒数は實驗の前後に不變である。

第五表

ゼラチン濃度(c.c.)	R_2	C_2
(1) 3	105	0.0095
(2) 2	147	0.0068
(3) 1	263	0.0038
(4) 0.5	487	0.0026
(5) 0.25	879	0.00114
(6) 0.1	2400	0.00042

第六表

水50c.c.に加へたる硫酸(0.451N)の量(c.c.)		R_3	C_3
(1)	1.71	17.3	0.0578
(2)	1.58	20.1	0.0493
(3)	0.94	23.4	0.0423
(4)	0.70	31.6	0.0318
(5)	0.67	31.8	0.0316
(6)	0.56	32.5	0.0308

第七表

ゼラチン濃度(%)	50c.c.のゼラチン液に加へたる硫酸(0.451N)の量(c.c.)	R_4	C_4
(1) 3	1.71	55.4	0.0181
(2) 2	1.58	53.4	0.0187
(3) 1	0.94	54.8	0.0183
(4) 0.5	0.70	62.1	0.0161
(5) 0.25	0.67	49.8	0.0203
(6) 0.1	0.56	50.5	0.0198

(126) (堀場信吉・石井新次郎) 光による膠質の生成(第二報) 銅膠質の生成

第八表に於て酸の量は各ゼラチン濃度に於ける飽和黄色膠質を正に白色ならしめるに必要なものである。 δ はゼラチンが酸を吸着し

第 八 表

	ゼラチン濃度 (%)	銅量 (瓦)	H ₂ SO ₄ (c.c.)	C ₃ - (C ₄ - C ₂)	C ₃	$\delta = \frac{C_3 - (C_4 - C_2)}{C_3}$	b(c.c.)	1 - δ	$\frac{a}{(c.c.)}$	$\frac{b}{ゼラチン \%}$
(1)	3	0.0628	1.71	0.0492	0.0578	0.85	1.45	0.15	0.26	0.21
(2)	2	0.0579	1.58	0.0379	0.0498	0.71	1.22	0.29	0.36	0.29
(3)	1	0.0435	0.94	0.0263	0.0428	0.66	0.62	0.34	0.32	0.62
(4)	0.5	0.0291	0.70	0.0183	0.0318	0.58	0.41	0.42	0.29	0.82
(5)	0.25	0.0233	0.67	0.0124	0.0316	0.39	0.26	0.61	0.41	0.94
(6)	0.1	0.0144	0.56	0.0110	0.0388	0.36	0.20	0.64	0.36	2.00

た歩合で b は黄色膠質 50c.c. に加へられた酸の内ゼラチンに吸着された酸の量を c.c. であらはしたものである。これによつてゼラチンの濃度並びに酸の濃度の増加と共に吸着された酸量の増大することがわかる。然し b /ゼラチンの濃度によつて一定量ゼラチンの吸着する比をあらはすとすればゼラチンの濃さが減じ酸の濃度が減するほど酸の吸着量は多いといふことになる。1 - δ を以つて吸着に與らない自由の酸の歩合とし a を略 50c.c. 中に存在する自由な酸の量とする。さてこれ等の實驗に銅鹽類膠質は存在してゐないけれども第八表銅量の項に明示した銅量に相當する銅鹽膠質の存在に於いて酸のゼラチンによる吸着は銅鹽膠質の存在しない前記の場合に同等と假定すれば自由なる酸は當然黄色銅鹽膠質を白色銅鹽膠質たらしめたものである。而して自由な酸量 a は (1)-(6) の銅鹽類膠質について略一定の如く思はれる。

(6) 沈降速度より黄色膠質粒子大きさの決定

—(原 報)—

前記第二表の N_1 (ゼラチン濃度 1%) 黄色膠質を適當に稀釋して (原濃度の $\frac{3}{5}$) 直徑 1cm. 内外の試験管に入れ上部にパラフィン油を注入して空氣の影響を避けて六日間連續して沈降速度を測つた。溫度は室温 (20°C 内外) に於いて行つた。最初の 24 時間に於て $0.02 \frac{\text{cm.}}{\text{hour}}$ 次の 24 時間に於いて夫々 0.044, 0.036, 0.041, 0.021, 0.002 $\frac{\text{cm.}}{\text{hour}}$ といふ結果を得た。これによれば速度は逐次減少して零になる。よつて時間零の時正に持たんとした v を延長法によつて曲線から求め $v=0.08 \frac{\text{cm.}}{\text{hour}}$ と定めた。次に粘度 (η) を Ostwald の粘度計により、上記膠質の上澄液につき室温 (20°C 内外) に於て測定し $\eta=1.54 \times 0.011$ と得た。但し 0.011 は C.G.S. 單位に於ける水の 20°C に於ける粘度恒數である。従つて $\eta v = 1.54 \times 0.011 \times 0.08 = 1.35 \times 10^{-3}$ となる。

更に恒温槽 25.3°C に於てゼラチン濃度 1%, 0.5%, 0.1% なる黄色膠質について得た結果を第九表に示す。第九表はゼラチン濃度の差異

第 九 表 水の粘度恒數 = 0.0089 (25°C)

原液ゼラチン濃度	測定ゼラチン濃度	最初24時間の速度	次の24時間の速度 (v)	平均速度 (v)	粘度恒數 (η)	ηv
1%	0.8%	0.16 $\frac{\text{cm.}}{\text{hour}}$	0.14 $\frac{\text{cm.}}{\text{hour}}$	0.15 $\frac{\text{cm.}}{\text{hour}}$	0.0089 $\times 1.06$	1.42×10^{-3}
0.5%	0.5%	0.12 „	0.10 „	0.11 „	0.0089 $\times 1.11$	1.07×10^{-3}
0.1%	0.1%	0.14 „	0.14 „	0.14 „	0.0089 $\times 1.03$	1.25×10^{-3}

平均 1.25×10^{-3}

のために黄色銅鹽膠質の $v\eta$ に大差がないからこれ等の平均を求め $v\eta = 1.25 \times 10^{-3}$ と得た。前記 1.35×10^{-3} と平均して 1.3×10^{-3} を以つて $v\eta$ とし Stokes の式に代入して膠質粒子の半径を出して見やう。

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2(S_p - S_m)g}}$$

—(原 報)—

(128) (堀場信吉・石井新次郎) 光による膠質の生成 (第二報) 銅膠質の生成

上式に於いて v は $\frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$ であるから $\eta v = \frac{1.35 \times 10^{-3}}{60 \times 60}$ を代入しなければならぬ。 S_p は粒子の比重であるが著者等は黄色物質について Cu(OH)_2 であるといふ觀念を有し従つて今日までその比重につきては未知であるから Pyknometer によつて温度 26°C で測定し平均 3 と得てこの値を使用する。 S_m は溶媒の比重で 1 としてよからう。 g は 980 である。かくて得たる結果は $r = 2.9 \times 10^{-3} \text{cm} = 290 \mu\mu$ である。

(7) 限外顯微鏡による粒子の大きさの測定

此場合粒子の半径には

$$r = \sqrt[3]{\frac{3C}{4\pi n S_p}}$$

C は原液 1cc. 中に存在する黄色銅鹽膠質の量である。1%ゼラチン水溶液に飽和せる黄色膠質の量は第一表により、

$$0.0435 \times \frac{\text{CuOH}}{\text{Cu}} = 0.0495 \text{ 瓦}$$

n は原液 1cc. 中に存在する黄色銅鹽膠質粒子數である。限外鏡下に使用したる膠質は原液を 50 倍に稀釋し $3 \times 3 \times 5(0 \mu)^3$ の體積中に平均 3 個と觀察された。茲に 9μ は限外鏡下に於ける一立方單位の一邊の長さである。

$$n = 4.58 \times 10^9$$

$$C = 0.970 \times 10^{-3}$$

$$S_p = 3$$

以上を上式に代入して $r = 2.57 \times 10^{-3} \text{cm} = 260 \mu\mu$ を得る。

(IV) 白色銅鹽膠質について

黄色銅鹽膠質は前項第(5)酸に對する性質に就て詳述した如く酸の作用によつて白色膠質となる。此の白色膠質が吾人の新に發見した

る光に極めて敏感な銅鹽膠質である。

この膠質はゾル状又はゲル状に於て日光の曝射で数秒にして還元せられて青色及至紫黑色の銅膠質を作る。室内に置くも又薄暗き場所に置くも十分乃至一時間にして認め得る変化がある。又一度光によつて着色變化せるものも暗處ではもとの白色原膠質に戻る可逆性のものである。

この白色色質の粒子の大きさに就ては大略次の結果を得た。

第二表 N₄ 黄色膠質 50c.c. に HNO₃ (0.431N,) 0.95c.c. を加へたるものを略 $\frac{3}{5}$ の濃度に稀釋して室温 (20°C 内外) で沈降速度を測定した。

最初 21 時間には平均 $0.13 \frac{\text{cm.}}{\text{hour}}$, 次の各 24 時間には夫々 $0.088, 0.067, 0.046 \frac{\text{cm.}}{\text{hour}}$ で延長法により時間零に於ける速度は $0.165 \frac{\text{cm.}}{\text{hour}}$ である。測定の結果 $\eta = 0.011 \times 1.46 = 0.016$ (20°C) であるから $\eta v = 2.64 \times 10^{-3}$ である。

恒温槽 26.4°C に於いて第八表 (3) の白色膠質による測定は最初の 8 時間に $0.25 \frac{\text{cm.}}{\text{hour}}$ 次の 20 時間に $0.25 \frac{\text{cm.}}{\text{hour}}$ である。 $\eta = 0.0089 \times 1.1 = 9.78 \times 10^{-3}$ である。但し 0.0089 は 25°C に於ける水の粘度恒数である。故に $\eta v = 2.44 \times 10^{-3}$ である。先に得た ηv との平均 2.54×10^{-3} を以つて白色膠質粒子の大きさの計算に使用する。

$$r = \sqrt{\frac{9v\eta}{2(S_p - S_m)g}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{但し } v\eta = \frac{2.54 \times 10^{-3}}{60 \times 60} \\ S_p = \text{CuCl の比重} = 3.7 \\ S_m = 1 \quad g = 980 \end{array} \right\} \text{を代入して}$$

$$r = 360 \mu$$

(V) 白色膠質の寫眞陽畫板への應用

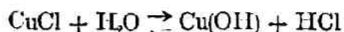
—(原 報)—

(130) (堀場信吉・石井新次郎) 光による膠質の生成(第二報) 銅膠質の生成

ゼラチン又は寒天 3%—8% 水溶液をつくりそれに過剰の CuCl 又は CuBr を投入して沸騰に至らしめてつくりたる黄色膠質は酸の適當の滴下によつて白色膠質を得。これを硝子板上水平に流して固化せしめたものは陽畫板として使用することが出来る。さてこの陽畫板に普通の陰畫をあてて日光に曝すときは 4 秒—20 秒で鮮明美麗なる陽畫を得。この陽畫は暗處に於いて再びもとの白色膠質に戻らんとし且空氣のために逐次變質するのおそれがあるから定着を行はねばならぬ。この目的に向つてはハイドラジンハイドレートの 0.05% 水溶液を使用した。即ち焼きつけたるものを暗處に於てこの溶液に浸し日光による變化を受けない白色膠質部分は稍透明となり日光による變化を受けた部分のみ紫黒色に残るに至るとき引きあげ水洗をなし扇風機にかけて乾せば陽畫を定着なし得らる。この際水洗より取り出し約 0.5% 位のアムモニア水に浸しても良結果を得ることがある。更に又金鍍金液に浸して金鍍金も施すことが出来る。

(VI) 反應機作の論述

CuCl を保護膠質によつて得たる黄色膠質は Cu(OH) であることはアムモニア、苛性アルカリに對する作用及び酸に對する作用によつて明かだと思ふ。 CuI は保護膠質と共に煮沸することにより黄色膠質は得られないで白色そのまゝであるがこれを水素雰圍氣中でアルカリ、アムモニアを加へると美麗な黄色膠質を得る。このものゝ光に對しての活性化は將來の問題とする。一般にハロゲン化第一銅鹽に對する保護膠質作用は次の加水分解を連進すると思はれる。



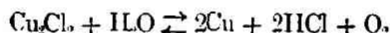
さて酸の添加が白色膠質をつくるのであるがその機作は上記の反應を左へ進めるのであらう。而して光に感光性の白色膠質は CuCl 又

はCuBrであらうと思はれる。而して添加された酸の量はCu(OH)の量に關係するよりもゼラチンの濃度に關係するといふことは第八表によつて明かであるがこの點に向つては更に定量的實驗の必要がある。

白色膠質が光に作用せられるのは光の爲めに還元して膠質銅を生成するからである。

何故にかくして得たる白色膠質が上述の如く光に鋭敏であるか。粒子の大きさに關係があるか。或は水素イオンの觸媒作用によるか。將來に於ける重要な研究問題でなければならぬ。

而して又Vに於て得たる白色膠質陽晝板も完全に乾燥すれば感光性を失ふことからこの光化學反應機作は必ずや水と關係がある。水が單に觸媒として働くのであるか乃至は反應に入り込むのであるかによつて次の二つの様式が可能である。



又鹽化銀の場合の如く亞鹽化物(Subchloride)を生ずるのかも知れない。

(VII) 總 括

- (1) 鹽化第一銅又は臭化第一銅をゼラチン水溶液と煮沸して黃色膠質を得て其の膠質化學的性質を吟味した。
- (2) この黃色膠質はCu(OH)であつて無機酸又は有機酸の作用でCuCl又はCuBrと想像せらるゝ白色膠質になる事を認めた。
- (3) この白色膠質は光に極めて敏感であつて直に還元して青色より紫黒色の銅膠質となる。
- (4) 上述の反應機作の論述を試みた。

昭和三年十月 京都帝國大學膠質化學研究室並に化學研究所